

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 59197447  
 PUBLICATION DATE : 09-11-84

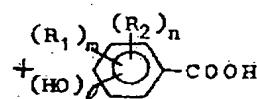
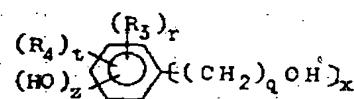
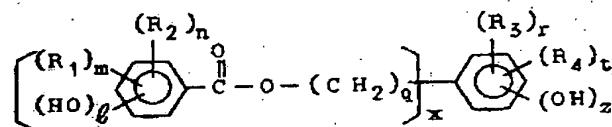
APPLICATION DATE : 26-04-83  
 APPLICATION NUMBER : 58072177

APPLICANT : MITSUI PETROCHEM IND LTD;

INVENTOR : KAWAMOTO KEIJI;

INT.CL. : C08L 23/02 C08K 5/10

TITLE : CHLORINE WATER-RESISTANT  
 POLYOLEFIN COMPOSITION



ABSTRACT : PURPOSE: To provide a polyolefin compsn. having excellent chlorine water resistance and suitable for use as a material for the production of water pipe, by blending a specified benzoic acid derivative with a polyolefin.

CONSTITUTION: 0.01~3pts.wt. compd. of formula I (wherein R<sub>1</sub>~R<sub>4</sub> are each H, a subst. or unsubstituted hydrocarbon group; m+n, l, z are each 1~2; r+t, x are each 1~4; q is 0~6) is blended with 100pts.wt. polyolefin such as polyethylene or polypropylene. An example of the compd. of formula I is 4'-hydroxyphenyl 3,5-di-t-butyl-4-hydroxybenzoate. The compd. of formula I can be obtd. by esterifying a polyhydroxybenzene of formula II or a hydroxyphenylalkanol with a benzoic acid of formula III.

COPYRIGHT: (C)1984,JPO&Japio

Am3

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開  
 ⑪ 公開特許公報 (A) 昭59-197447

⑫ Int. Cl.  
 C 08 L 23/02  
 C 08 K 5/10

識別記号 序内整理番号  
 CAB 6681-4 J

⑬ 公開 昭和59年(1984)11月9日  
 発明の数 1  
 契約請求 未請求

(全 6 頁)

## ⑭ 耐塩素水性ポリオレフィン組成物

⑮ 特 願 昭58-72177  
 ⑯ 出 願 昭58(1983)4月26日  
 ⑰ 発明者 山中徹  
 大竹市御園一丁目2番6号  
 ⑱ 発明者 河本圭司

広島県佐伯郡廿日市町阿品四丁  
 目30番6号

⑲ 出願人 三井石油化学工業株式会社  
 東京都千代田区霞が関3丁目2  
 番5号

⑳ 代理人 弁理士 山口和

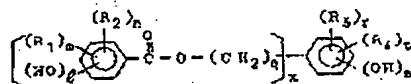
## 明細書

## 1. 発明の名称

耐塩素水性ポリオレフィン組成物

## 2. 特許請求の範囲

(1) ポリオレフィン100重量部に下記一般式の化合物を0.01ないし3重量部配合してなることを特徴とする耐塩素水性ポリオレフィン組成物、但し一般式



(ここで  $R_1$  ～  $R_4$  は水素または置換基を有するか有しない炭化水素基であり、 $n$  は 1 または 2 、  $p$  は 1 ないし 4 、  $q$  は 0 ないし 6 の整数である)

(2)  $y$  が 0 または 1 である特許請求の範囲第(1)項記載の耐塩素水性ポリオレフィン組成物。

## 5. 説明の詳細な説明

本発明は耐塩素水性に優れたポリオレフィン組成物に関するもの。

従来より給水・給湯用配管材料としては、遮断金網管、銅管あるいは鉛管などの金属管が使用されているが、銅管の場合は銅による赤水あるいは黒水の発生、鉛管の場合は鉛によるピンホールの発生あるいは青水の発生などの欠点があり、新しい配管材料が求められている。すでに一部では鉛、鉛によるピンホールが発生しないポリ塩化ビニル、ポリエチレン、ポリーミーテン等の合成樹脂製の配管が使用されつつある。中でもポリエチレンやポリーミーテンなどのポリオレフィンは合成樹脂のなかでも化学的に安定で、成形し易く、安価であることから、今後急速に従来の金属管との代替が進展するものと期待されている。すなわちポリエチレンは強度が大きく、クリア特性、耐ストレッカバク性、可挠性に優れるので、上水道等の給水

管として期待できるが、一方で塩素を多く含んだ水と接した場合、水泡が生じ、甚だしい場合は管壁を蝕こして、たとえば給水弁を開閉させたりすることがある。またポリ-1-ブチルは、耐圧強度、耐温での内圧クリア耐久性、高・低温特性、動撃弾性、可燃性等に優れることから、ポリエチレンのような給水管用途以外に給湯管用途にも利用できるが、やはりポリエチレンと同様に塩素を多く含んだ水によって化学劣化を起こす場合がある。このようなポリオレフィンの塩素含有水による劣化は、前述のような剝離・閉塞の問題以外にも、機械的強度の低下や可燃性の低下を招く。一般に、給水管や給湯管は、管の内部や床下等の目に付かず余り目立たない狭い場所に設置されるので、設置後の再工事は難しく、また経済的にも不利である。従つて一度設置すると、なるべく長期間、できれば半永久的に故障せずに使用できることが好ましい。とくに近年、都市部の水質悪化に伴なつて、殺菌のため多量の塩素を使用するようになつて来ているので、ポリオレフィンの耐

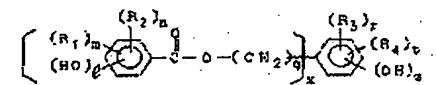
プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ベンテン、4-メチル-1-ベンテン等の $\alpha$ -オレフインの單独重合体またはこれら2種以上のモノマーからなる共重合体、さらには $\alpha$ -オレフインと他の共重合可能なモノマー、たとえばスチレン、アクリロニトリル、極化ビニル、醇酸ビニル、アクリル酸ニステル、メタクリル酸エステル等との共重合体、また別にはこれらのもの同志あるいは他の融可塑性樹脂とのブレンド物、プロック共重合体、グラフト共重合体、さらにはこれらのマレイン酸、無水マレイン酸、アクリル酸、メタクリル酸究性物といった如例なるポリオレフインでもよい。これらの中ではポリエチレン、ポリ-1-ブテンが好ましく、たとえばポリエチレンとしては、高圧法、中圧法および低圧法で製造されるエチレンの單独重合体、エチレンと他の $\alpha$ -オレフイン、たとえばプロピレン、1-ブテン、1-ベンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ベンテン等との共重合体、エチレンと烷烴數8以下のアルカフエ

詩閣題53-197447(2)

塩素水性向が即給水、給湯用途の試験に結びつくのである。

本発明者は、以上のような現状に鑑み、何とかポリオレフィンの耐塩霧水性を改善せんものと観察研究の結果、耐塩霧水性をポリオレフィンに付与する新しい化合物を見い出し、本発明に到達した。

すなわち本発明は、ポリオレフィン100部に下記一般式の化合物を0.01ないし3部配合してなることを特徴とする耐塩害水性ポリオレフィン組成物、但し一般式



（ここで  $R_1$  ～  $R_4$  は水素または置換基を有するか有しない炭化水素基であり、 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  は 1 または 2、 $\delta$  は 0 ないし 4、 $\epsilon$  は 0 ないし 6 の整数である）に関する。

本発明のポリオレフィンとしては、エチレン、

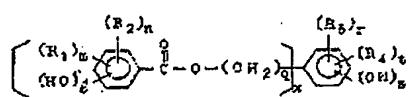
ン、たとえばプロパンジエン、1,2-ブタジエン、1,3-ブタジエン、ビペリレン、1,4-ベンタジエン等との共重合体、エチレンと酢酸ビニル、ビニルアルコール、アクリル酸、メタアクリル酸との共重合体あるいは前記エチレンの単独重合体またはエチレン共重合体のマレイン酸、無水マレイン酸、アクリル酸、メタアクリル酸変性物であつて、エチレンを主体とした重合物を学ぶことができる。ポリ-1-ブテンとしては、1-ブテンの単独重合体あるいは1-ブテンと10モル%以下の他のマークレフィン、例えばエチレンおよび/またはプロピレン、4-メチル-1-ベンゼン、1-ヘキセン、1-オクテン等との共重合体および/または50モル%以下の他のマークレフィン重合体との混合物であり、通常メルトフローレート(以下MFR)は0.1ないし50g/10min(ASTM-D 1228N)の範囲のものを挙げることができる。

前述のパリオレフィンに配合する他の成分である化合物は、下記一覧式で示される化合物である。

特開昭59-197447(3)

シゾイル基、トルキル基などが例示できる。また $R_1$ 、 $R_2$ および $R_3$ は1または2であつて、 $R_1$ および $R_2$ は1ないし4、 $R_3$ は0ないし6の整数である。

前記一般式で示される化合物の具体例としては、たとえば3,5-ジ- $\alpha$ -ブチル-4-ヒドロキシ安息香酸4'-ヒドロキシフェニルエスチル、3,5-ジ- $\alpha$ -ブチル-4-ヒドロキシ安息香酸-3'-メチル-4'-ヒドロキシフェニルエスチル、3,5-ジ- $\alpha$ -ブチル-4-ヒドロキシ安息香酸3',5'-ジメチル-4'-ヒドロキシフェニルエスチル、3,5-ジ- $\alpha$ -ブチル-4-ヒドロキシ安息香酸3'-メチル-5'-メチル-4'-ヒドロキシフェニルエスチル、3,5-ジ- $\alpha$ -ブチル-4-ヒドロキシ安息香酸5,5'-ジ- $\alpha$ -ブチル-4'-ヒドロキシフェニルエスチル、3,5-ジ- $\alpha$ -ブチル-4-ヒドロキシ安息香酸5',5'-ジ- $\alpha$ -オクチル-4'-ヒドロキシフェニルエスチル、3,5-ジ- $\alpha$ -ブチル-4-ヒドロキシ安息香酸2',5'-ジ- $\alpha$ -ブチル-4'-ヒドロキシフェニル



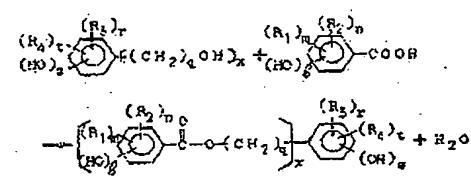
ここで $R_1$ ～ $R_4$ は、水素または置換基を有するか有しない炭化水素基である。炭化水素基としては、たとえば、炭素数1～8の鎖状炭化水素基、すなわちメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イーグチル、ベンチル等の直鎖または分枝のある鎖状炭化水素基、シクロヘンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル等の脂環式炭化水素基、フェニル等の芳香族炭化水素基が例示でき、また置換基を有する炭化水素基としては、前記の炭化水素基の一部がアルキル基、フェニル基、アルキリデン基、ヒドロキシル基、カルボエニル基等で置換されたものであり、たとえばトリア基、キシリル基、メチル基、クメチル基、ベンジル基、フェニル基、 $\alpha$ -メチルベンジル基、メチルベンジル基、シクロヘキシルカルボエニル基、ベ

エスチル、3,5-ジ- $\alpha$ -ブチル-4-ヒドロキシ安息香酸4'- $\alpha$ -ブチル-3'-ヒドロキシフェニルエスチル、3,5-ジ- $\alpha$ -ブチル-4-ヒドロキシ安息香酸4',6'-ジ- $\alpha$ -ブチル-3'-ヒドロキシフェニルエスチル、3-メチル-5- $\alpha$ -ブチル-4-ヒドロキシ安息香酸5',5'-ジ- $\alpha$ -ブチル-4'-ヒドロキシフェニルエスチル、4-(5',5'-ジ- $\alpha$ -ブチル-4'-ヒドロキシベンゾイルオキシメチル)-2,6-ジ- $\alpha$ -ブチルフェノール、3,5-ビス(3',5'-ジ- $\alpha$ -ブチル-4'-ヒドロキシベンゾイルオキシメチル)-2,4,6-トリメチルフェノール、3-(3',5'-ジ- $\alpha$ -ブチル-4'-ヒドロキシベンゾイルオキシメチル)-2,4,6-トリメチルフェノール、3-(3',5'-ジ- $\alpha$ -ブチル-4'-ヒドロキシベンゾイルオキシメチル)-2,4-ジメチル-6- $\alpha$ -ブチルフェノール、2-(3',5'-ジ- $\alpha$ -ブチル-4'-ヒドロキシベンゾイルオキシメチル)-4,6-ジ- $\alpha$ -ブチルフェノール、2,6-ビス(3',5'-ジ- $\alpha$ -ブチル-4'-ヒドロキシベンゾイルオキシメチル)

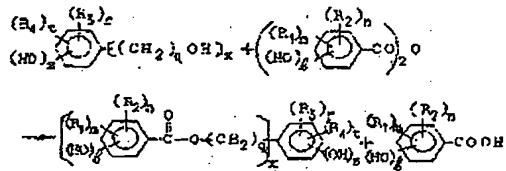
ル)-4- $\alpha$ -ブチルフェノール、2-(3',5'-ジ- $\alpha$ -ブチル-4'-ヒドロキシベンゾイルオキシメチル)-3,5'-ジ- $\alpha$ -ブチル-5,5'-ジメチル-2'-ヒドロキシフェニルメタン、4-(3',5'-ジ- $\alpha$ -ブチル-4'-ヒドロキシベンゾイルオキシメチル)-2,2',6,6'-テトラ- $\alpha$ -ブチル-4'-ヒドロキシジフェニルメタンが例示できる。

前記一般式の化合物は、以下に示す周知の合成法によつて容易に製造することができる。すなわち前述の一級式の $R_3$ 、 $R_4$ を置換基としたポリヒドロキシベンゼン類またはヒドロキシフェニルアルカノールに対して、

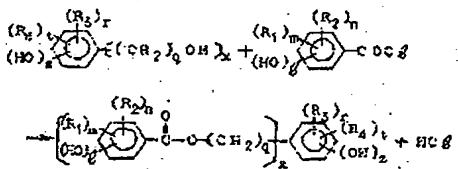
(1) 前述の一級式の $R_1$ 、 $R_2$ 、 $OH$ を置換基とする安息香酸類とエステル化反応を行つ方法



(2) 前述の一般式の  $R_1$ 、 $R_2$ 、OH を置換基とする  
安息香酸類無水物とエステル化反応を行う方法



(3) 前述の一般式の  $R_1$ 、 $R_2$ 、OH を置換基とする  
安息香酸類無水物とエステル化反応を行う方法



を挙げることができる。これらの合成に当っては、  
安息香酸類を用いるとき(前記(1)の反応)はパラ  
トルエンスルホン酸などの触媒の存在下に、安息  
香酸類無水物および安息香酸類無水物を用いると

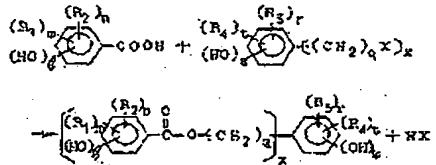
## 特開昭59-197547(4)

きは(前記(2)および(3)の反応)ビリジンなどの電子  
受容体の存在下に反応を行う。

また前記(1)～(3)の合成法以外にもハロメチル化  
された化合物を原料として合成しても一般式の化  
合物を得ることができる。

すなわち、

(4) 前述の(1)～(3)で使用する安息香酸類と前述の  
一般式の  $R_3$ 、 $R_4$ 、OH を置換基とするヒドロキ  
シフニルベンジルハライド類(下記式でXは  
置換基、異義を表わす。)とをビリジンなどの電  
子受容体の存在下エステル化反応させる方法で  
ある。



前記一般式の化合物は、ポリオレフイン100部  
量部に対して、單独または2種以上混合して0.01～

ないし2重量部、好ましくは0.05ないし1重量部、  
等に好ましくは0.1ないし0.6重量部配合する。配  
合量が0.01重量部未満では耐塩素水性の効果は不  
充分であり、3重量部を越えるとブリードアウト  
を生じたり、引張り降伏応力の低下などを生じる  
ので好ましくない。

本発明の耐塩素水性ポリオレフインには、その  
ほかがリオレフインに配合することのできる公知  
の種々の配合剤、すなわち耐熱安定剤、耐候安定  
剤、溶剤、耐電防止剤、研磨剤、触媒または有機  
の光吸剤、飛料、顔料等を配合してもかまわない。  
かかる配合剤の具体例としては、2,6-ジ- $\alpha$ -  
ブチル-4-クレゾール、4,4'-メチレン-ビス  
(2,6-ジ- $\alpha$ -ブチルフェノール)、1,3,5-  
トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ- $\alpha$ -ブ  
チル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、  
1,3,5-トリス(4- $\alpha$ -メチルフェニル)インシアホート、  
ローオクタデシル-3(3,5-ジ- $\alpha$ -ブチル-  
4-ヒドロキシフェニル)アロビオホート、

4,4'-テオビス(3-メチル-6- $\alpha$ -ブチルフェ  
ノール)、1,1,3-トリス(2-メチル-4-  
ヒドロキシ-5-セ-ブチルフェニル)ブタン、  
テトラキス[メチレン-3(3,5-ジ- $\alpha$ -ブチ  
ル-4-ヒドロキシフェニル)アロビオホート]  
チタン、(2,4'-ジ- $\alpha$ -ブチルフェニル)-  
3,5-ジ- $\alpha$ -ブチル-4-ヒドロキシブチルベ  
ンゾエート、ローハウサザンル-3,5-ジ- $\alpha$ -  
ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、ジオウ  
ルチオジプロビオホート、ジスチアリルチオジブ  
ロビオホート、ラウリルステアリルチオジブロ  
ビオホート、ジブチルチオジプロビオホート、ジア  
ミチオジプロビオホート、ジヘキシルチオジブ  
ロビオホート、ジヘプチルチオジプロビオホート、  
ジオクチルチオジプロビオホート、ジノニルチ  
オジプロビオホート、ジデシルチオジプロビオホ  
ート、ジカリスチルチオジプロビオホート、ジスチ  
アリルチオジブチレート、ジステアリル8,8'-チ  
オジブチレート、ベンタエリスリントリオクタ  
-ラクリルチオプロビオニ酸ニステル)、ビス

(3,5-ジ-セ-ブチル-4-ヒドロキシベンゾイルホスホン酸)セノエチルエステルのニツカル塩、2,2'-ジヒドロキシ-5,5'-ジ(メチルシクロヘキシル)-5,5'-ジメチル-ジツエニルメタン、トリス(2,4-ジ-セ-ブチルエニル)ホスファイト、ビタミンB等の安定剤、ケイ酸塩、アルミナ、炭酸バリウム、カーボンブラック等の充填剤、また別には一過式

$M_x A_y (OH)_{2x+3y-2z} (A)_{z-x} H_2O$

(ここでMはMg、CaまたはSr、Aは水酸基以外のアニオン、x、yおよびzは正数、zは0または正数を含む)で示される複合物質、たとえば

$Mg_4 Al_2 (OH)_{16} CO_3 \cdot 4 H_2O$

$Mg_5 Al_2 (OH)_{20} CO_3 \cdot 3 H_2O$

$Mg_5 Al_2 (OH)_{14} CO_3 \cdot 4 H_2O$

$Mg_{10} Al_2 (OH)_{22} (CO_3)_2 \cdot 4 H_2O$

$Mg_6 Al_2 (OH)_{16} HPO_4 \cdot 4 H_2O$

$Ca_6 Al_2 (OH)_{16} CO_3 \cdot 4 H_2O$

$Ca_6 Al_2 (OH)_{16} CO_3 \cdot 4 H_2O$

$Zn_6 Al_2 (OH)_{16} CO_3 \cdot 4 H_2O$

$Zn_6 Al_2 (OH)_{16} HPO_4 \cdot 4 H_2O$

シドタイプあるいはオフセットタイプが例示できる。またサイジング方法としては、サイジングアレー法、アウトサイドマンドレル法、サイジングボックス法あるいはインサイドマンドレル法がとりうる。

以上に述べた如く、本発明の耐塩素水性ポリオレフィンは、塩素含有水と長期間接触しても化学劣化や解離を生じないため、給水用途や給湯用途の各種配管に利用でき、しかも該配管は従来の鋼管等に比べ可塑性に富み、各機器の配管も容易に成形でき、かつ経済なので取扱い性に優れる。

以下、実施例に基づいて本発明の内容を更に詳細に説明するが、本発明はその目的を損われない限り、これらの実施例に限定されるものではない。

#### 実施例1～7および比較例1～5

MPR 0.86/10mm (ASTM D 1238N)、密度 0.915g/cm<sup>3</sup> (ASTM D 1505) のボリ-1-ブテン100重量部に対してステアリン酸カルシウムを0.15重量部および第1表に示す化合物を0.4

#### 特開昭59-197447(5)

$Mg_6 Al_2 (OH)_{16} CO_3 \cdot 4 H_2O$

$Mg_6 Al_2 (OH)_{12} CO_3 \cdot 3 H_2O$  等を例示することができる。

本発明の組成物を得る具体的な方法としては、前記のポリオレフィンと一試式(1)の化合物を前記の配合割合で、公知の如々の方法、たとえばバーブレンダー、リボンブレンダー、ヘンシエルミキサー、タジフラーブレンダーで混合する方法、あるいは前記ブレンダーで混合後、押出機で造粒する方法、單輪押出機、複輪押出機、ニーダー、パンペリー・ミキサー等で溶融混練し、造粒あるいは粉砕する方法等を挙げることができる。

また、本発明の耐塩素水性ポリオレフィンを使用して、給水管や給湯管を形成する方法としては、本発明のポリオレフィンを熔融し、ダイを通りして押出し、サイジングを行つた後、冷却水槽で冷却し、引取機を通して切断あるいは巻取る方法が例示できる。この時用いる押出機としては、一般には单輪型のメタリングタイプのスタリューが使用でき、ダイはストレートヘッドダイ、クロスヘ

重墨部配合し、ヘンシエルミキサーで混合後、20mmの押出機で造粒した。造粒されたペレットを用い、200°Cの加熱プレスで10分間溶融後、30°Cの冷却プレスで1分間加圧して、厚さ1mmのプレスシートを作製した。該プレスシートから10mm×150mmの試験片を切り出し、保持具に取付け、有効塩素濃度1.00ppm、90°Cの塩素含有水を1時間あたり1L通水している容器中に浸漬して塩素劣化促進試験を行つた。試験片は経済的に取出し、先端部から約10mmの長さで切断した。該切断片を90度の角度で折り曲げたのち、折曲部を顕微鏡(×30倍)で観察して、クレーフングが発生するまでの時間を求めた。結果を第1表に示す。